

Inhibiting tarnishing of silverware in dishwashers - using strongly alkaline detergent contg. peracid or peroxy cpd. and bleach activator

Patent Number : **DE4128672**

International patents classification : C11D-003/39 C11D-007/18

• **Abstract :**

DE4128672 A Tarnishing of silverware in dishwashing machines is inhibited by using a strongly alkaline dishwashing detergent contg. a peracid or a combination of a peroxy cpd. and an organic bleach activator.

Pref. the detergent has a pH above 11, contains a low-foaming nonionic surfactant and contains 3-10 wt.% of a peroxy cpd. (I) and 0.5-5 wt.% of an acylated organic bleach activator (II). (I) is Na perborate monohydrate (Ia). (II) is tetraacetyl- ethylenediamine (IIa), pentaacetylglucose (IIb) or 1,5-diacetyl -2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazine (IIc). (Dwg.0/0)

• **Publication data :**

Patent Family : DE4128672 A1 19930304 DW1993-10 C11D-003/39 5p * AP: 1991DE-4128672 19910829
WO9305135 A1 19930318 DW1993-12 C11D-003/39 Ger 13p
AP: 1992WO-EP01906 19920820 DSRW: AT BE CH DE DK ES
FR GB GR IE IT LU MC NL SE
EP-600969 A1 19940615 DW1994-23 C11D-003/39 Ger FD:
Based on WO9305135 AP: 1992EP-0917642 19920820; 1992WO-EP01906 19920820 DSR: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT
LI LU NL SE
Priority N° : 1991DE-4128672 19910829
Covered countries : 16
Publications count : 3
Cited patents : CH-673033; EP-135226; EP-145090; EP-318204;
GB1158478; US3549539; US4859358

• **Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (HENK) HENKEL KGAA
Inventor(s) : KOTTWITZ B; PENNINGER J; ZAIKA D

• **Accession codes :**

Accession N° : 1993-077559 [10]
Sec. Acc. n° CPI : C1993-034203

• **Derwent codes :**

Manual code : CPI: D04-A03C E07-A02H
E07-D13B E10-A04B E10-B02D8 E31-E
M14-F01 M14-F02
Derwent Classes : D25 E13 E16 M14

• **Update codes :**

Basic update code : 1993-10
Equiv. update code : 1993-12; 1994-23

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 41 28 672 A 1

⑯ Aktenzeichen: P 41 28 672.3
⑯ Anmeldetag: 29. 8. 91
⑯ Offenlegungstag: 4. 3. 93

⑯ Int. Cl. 5:
C 11 D 3/39

C 11 D 7/18
// (C11D 3/39,1:66,
3:08,3:10,3:37,3:32,
3:22,3:28) (C11D
7/18,7/16,7/14,7/12,
7:32,7:26) A47L 15/00

DE 41 28 672 A 1

⑯ Anmelder:
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

⑯ Erfinder:
Penninger, Josef, Dr., 4010 Hilden, DE; Kottwitz,
Beatrix, Dr., 4000 Düsseldorf, DE; Zaika, Dagmar, Dr.,
4020 Mettmann, DE

⑯ Verwendung von stark alkalischen Mitteln zur Verhinderung des Anlaufens von Silberbestecken in
Geschirrspülmaschinen

⑯ Vermeidung des Anlaufens von Silberbestecken bei der
Reinigung in Geschirrspülmaschinen durch stark alkalische
Mittel (pH > 11) mit einem Gehalt an Persäure oder von mit
organischen Bleichaktivatoren versetzten Peroxyverbindun-
gen und gegebenenfalls schwach schäumenden nichtion-
ischen Tensiden ohne Zusatz von Korrosionsinhibitoren.

DE 41 28 672 A 1

Beschreibung

Bei der Reinigung von Geschirr in Haushaltsgeschirrspülmaschinen (HGSM) werden Speisereste und damit u. a. auch Senf, Erbsen, Ei und sonstige schwefelhaltige Verbindungen wie Mercaptoaminosäuren in die Spülflotte eingebracht. Diese Verunreinigungen stellen die Ursache für das Anlaufen von Silberbestecken dar, was auf die Bildung farbiger Silberkomplexverbindungen zurückgeht. Bei der Anwendung aktivchlorhaltiger Reiniger konnte diese Sekundärreaktion durch Oxidation der sulfidischen Funktionen zu Sulfonen oder Sulfaten vermieden werden. Das Problem wurde jedoch akut, als alternativ zu den Aktivchlorverbindungen Aktivsauerstoffverbindungen wie beispielsweise Natriumperborat oder Natriumpercarbonat eingesetzt wurden.

Aus "Soap & Chemical Spec.", 46, Heft 4 (1970), Seite 33, sind maschinell anwendbare Geschirrspülmittel mit einem Gehalt an Pentanatriumtriphosphat, Natriummetasilikat, Alkalicarbonat und Alkaliperborat bekannt. In der deutschen Auslegeschrift 12 79 877 wird ein Verfahren zum mechanischen Geschirrspülen beschrieben, bei dem Spülmittel verwendet werden, in denen Perverbindungen und Aktivatoren für diese in Form von voneinander getrennten Granulaten vorliegen. Als Perverbindungen kommen auch organische Persäuren oder deren Salze in Betracht. Derartige Mittel sollen selbst hartnäckige Stärkefilme beseitigen. Ein ergänzender Zusatz von Korrosionsschutzmitteln wird empfohlen.

In der deutschen Auslegeschrift 13 02 394 werden maschinell anwendbare Geschirrspülmittel beschrieben, die Alkalipersalze und einen Bleichmittelaktivator enthalten können. Sie enthalten darüber hinaus noch Enzyme und dürfen daher statt des üblicherweise stark alkalischen pH-Wertes lediglich einen pH-Wert von 7 – 9 aufweisen. In der amerikanischen Patentschrift 35 49 539 werden stark alkalische, maschinell anwendbare Geschirreinigungsmittel beschrieben, die als Oxidationsmittel u. a. Perborat mit einem organischen Bleichaktivator enthalten können. Als Anlaufverhinderungsmittel werden Zusätze u. a. von Benzotriazol empfohlen. Anwendungsbeispiele dafür fehlen. Aus der deutschen Auslegeschrift 16 95 219 ist bekannt, daß man acylierte organische Substanzen als Aktivatoren für Perverbindungen überall da einsetzen kann, wo man Peroxyverbindungen verwendet, u. a. bei der Passivierung von Aluminium- oder anderen Leichtmetalloberflächen. Dabei werden pH-Werte von vorzugsweise 7 – 11,5 genannt. Die europäische Patentschrift 1 45 090 schützt alkalisch aufgebaute, auch für maschinelles Geschirrspülen einsetzbare Reinigungsmittelzusammensetzungen, die Peroxyverbindungen und als Aktivator für diese eine in wässriger Lösung Mangan(II)-Ionen liefernde Verbindung sowie Natriummetasilikat enthalten und deren wäßrige Lösungen einen pH-Wert von 9,5 – 13 aufweisen. Sie können weiterhin oberflächenaktive Verbindungen und zusätzlich bekannte organische Peroxidaktivatoren enthalten, was aber nicht durch Beispiele belegt wird. Der Bleicheffekt der Peroxyverbindungen an Teeblecken wird dort durch den Zusatz an Mangan(II)-Salz-Aktivatoren verstärkt.

Dem Stand der Technik ist nicht zu entnehmen, daß Peroxyverbindungen, die durch Zusatz bekannter organischer Bleichaktivatoren aktiviert werden, das Anlaufen von Silberbestecken während der Reinigung in Geschirrspülmaschinen verhindern. Stattdessen wurde bisher stets der Zusatz von Korrosionsinhibitoren empfohlen, bei denen es sich überwiegend um Heterocyclen handelt, die aber gelegentlich auf toxikologische und physiologische Bedenken stoßen. Auch Zusätze ungesättigter Fettsäuren zeigen eine ungenügende Wirkung.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß bei Verwendung von stark alkalischen Mitteln mit einem Gehalt an Persäuren oder von mit organischen Bleichaktivatoren versetzten Peroxyverbindungen sowie gegebenenfalls bekannten schwach schäumenden nichtionischen Tensiden das Anlaufen von Silberbestecken in der HGSM verhindert werden kann. Dies ist umso überraschender, als normalerweise die in situ gebildeten bzw. vorhandenen Persäuren bei hohen pH-Werten von 11 relativ stabil, also wenig wirksam sind (vergl. G. Reinhardt und W. Schuler in "Offizielle Kongreßschrift der SEPAWA e.V.", 36. Jahrestagung vom 5. bis 6.10.1989, Seite 29).

Eine Differenzierung der Wirkung eines Bleichsystems kann durch die visuelle Beurteilung des mit der entsprechenden Formulierung in einer Haushaltsgeschirrspülmaschine gespülten Silberbestecks erfolgen. Die entsprechende Durchführung wird in den nachfolgenden Beispielen beschrieben.

Die Zusammensetzung der erfindungsgemäß verwendeten Mittel entspricht im wesentlichen der bekannter alkalischer, maschinell anwendbarer Geschirreinigungsmittel auf Basis von Persäuren oder von Perverbindungen wie Natriumperborat oder Natriumpercarbonat. Bevorzugt wird Natriumperboratmonohydrat (vgl. "Tenside" 27 (1990), Seiten 52 bis 56). So werden als Gerüstsubstanzen polymere Alkaliphosphate, Alkalisilikate und Alkalicarbonate eingesetzt sowie zur Verbesserung der Benetzungswirkung gegebenenfalls noch geringe Zusätze an schwach schäumenden nichtionischen Tensiden. Es ist auch bekannt, Phosphate durch diverse organische Komplexbildner zu ersetzen, die ebenfalls als Gerüstsubstanzen dienen und zu denen beispielsweise Ethylendiamintetraessigsäure und dergleichen gehören.

Als polymere Alkaliphosphate kommen die üblicherweise in Spül- und Reinigungsmittelgemischen verwendeten kondensierten Phosphate in Betracht, die in Form ihrer alkalischen neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können. Beispiele hierfür sind: Tetrナatriumpyrophosphat, Dinatriumdihydrogenpyrophosphat, Pentanatriumtriphosphat, Natriumhexametaphosphat sowie die entsprechenden Kaliumsalze bzw. Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen. Ihre Mengen liegen zweckmäßig im Bereich von 0 bis etwa 50 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis etwa 35 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel.

Als Alkalisilikate werden bevorzugt wasserfreie Natrium- oder Kaliumsilikate verwendet, bei denen das Verhältnis von Alkalioxid zu Siliciumdioxid etwa 1:0,5 bis 3,5, vorzugsweise 1:1, beträgt. Soweit in den Gemischen Alkalicarbonate mitverwendet werden, kommen hierfür in erster Linie Natrium-Kalium-Carbonate in Betracht. Jedoch sollen nicht mehr als 30 Gewichtsprozent der Alkalisilikate durch Alkalicarbonate ersetzt werden, da die hierdurch erzielte stärker alkalische Reaktion zu einer verstärkten Korrosionswirkung des Reinigers führen kann. Die Menge der Alkalisilikate im gesamten Mittel liegen zweckmäßig bei etwa 20 bis 80, vorzugsweise etwa 30 bis 75 Gew.-%.

Als Alkalicarbonate können vorzugsweise wasserfreie, aber auch kristallwasserhaltige Verbindungen einge-

setzt werden. Bevorzugt sind Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat, deren Mengen 3 bis 30, vorzugsweise 6 bis 15 Gew.-% betragen, bezogen auf das gesamte Mittel.

Bevorzugt werden auch noch organische Polymere, vor allem Polycarboxylate eingesetzt, die als Co-BUILDER wirken. In Betracht kommen Polyacrylsäuren und Copolymeren aus Maleinsäureanhydrid und Acrylsäure sowie die Natriumsalze dieser Polymersäuren. Handelsübliche Produkte sind z. B. Sokalan® CP 5 und PA 30 von BASF, Alcosperse® 175 oder 177 von Alco, LMW® 45 von NorsoHAAS.

Bei den einsetzbaren Tensiden ist deren Schaumverhalten ausschlaggebend. Wegen der Maschinenmechanik werden schaumarme Verbindungen bevorzugt. Dies sind vor allem nichtionogene Tenside. Als nichtionische Tenside können alle für dieses Einsatzgebiet bekannten Verbindungen, insbesondere Addukte von 4 bis 10 Mol Ethylenoxid oder 2 bis 6 Mol Propylenoxid und 2 bis 6 Mol Propylenoxid an C₁₀- bis C₂₀-, vorzugsweise C₁₂- bis C₁₈-Fettalkohole, die jeweils mit C₁- bis C₄-n-Alkyresten endgruppenverschlossen sein können, und Alkylglucoside mit 8 bis 18, vorzugsweise 8 bis 14 Kohlenstoffatomen im Alkyrest und 1 bis 4, vorzugsweise 1 bis 1,4 Glucosidresten im Molekül eingesetzt werden.

Die Gesamtmenge an Tensiden im Reinigungsmittel beträgt zweckmäßig 0 bis etwa 5, vorzugsweise 0,5 bis etwa 2 Gew.-%.

Sofern die Reinigungsmittel bei der Anwendung zu stark schäumen, können ihnen noch etwa 0,1 bis 6, vorzugsweise etwa 0,5 bis 4 Gew.-% einer schaumdrückenden Verbindung, vorzugsweise aus der Gruppe der Paraffine, hydrophobierten Kieselsgäure und Bisstearinäureamide, zugesetzt werden.

Als Peroxyverbindungen können vor allem die bekannten Alkaliperborate und -percarbonat dienen, die erfundungsgemäß durch Aktivatoren wie beispielsweise Tetraacetylhexylendiamin, Tetraacetylglukuril, Pentaacetylglukose oder Diacetylhexahydrotriazin, aktiviert werden, aber auch Persäuren oder deren Salze wie Alkalipersulfate oder Magnesiummonoperphthalat, wobei auf weiteren Aktivatorzusatz verzichtet werden kann. Die Mengen der Peroxyverbindungen können etwa 3 bis 10, vorzugsweise etwa 5 bis 9 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, betragen. Die Menge an organischen Bleichaktivatoren beträgt zweckmäßig etwa 0,5 bis 5, vorzugsweise etwa 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel. Mangan(II)-Salze kommen hier nicht in Betracht. Sie zersetzen die Perverbindung und verbrauchen sie damit. Braunstein fällt aus.

Außer den genannten Bestandteilen können die zu verwendenden Gemische weitere Komponenten, insbesondere anorganische Salze, wie Natriumsulfat, als Verschnittmittel enthalten. Weitere mögliche Zusätze sind puffernd wirkende Substanzen, Farbstoffe, Parfüms, sowie gegebenenfalls enzymaktivierende Zusätze, wie Ammoniumchlorid oder dergleichen.

Soweit die erfundungsgemäß zu verwendenden Mittel vorzugsweise pulverförmig sind, erfolgt deren Konfektionierung in bekannter Weise durch Mahlen und Vermischen der Bestandteile. Um eine innige Verbindung der Pulverbestandteile zu erzielen, kann es zweckmäßig sein, das Pulver während des Mischungsvorganges oder im Anschluß daran mit einer wäßrigen Lösung kristallisierender Salze, z. B. Natriumsulfat, oder eines der genannten nichtionogenen Tenside zu besprühen. Durch diese Behandlung wird gleichzeitig die Neigung des Pulvers zum Stäuben vermindert.

Die zu verwendenden Mittel können sowohl in Haushaltsgeschirrspülmaschinen wie in gewerblichen Spülmaschinen eingesetzt werden. Die Zugabe erfolgt von Hand oder mittels geeigneten Dosiervorrichtungen. Die Anwendungskonzentrationen in der Reinigungsflotte betragen etwa 0,5 bis 10 g/l, vorzugsweise 2 bis 5 g/l.

Das Spülprogramm wird im allgemeinen durch einige auf den Reinigungsgang folgende Zwischenspülgänge mit klarem Wasser und einem Klarspülgang mit einem gebräuchlichen Klarspülmittel ergänzt und beendet. Nach dem Trocknen erhält man nicht nur ein völlig sauberes und in hygienischer Hinsicht einwandfreies Geschirr, sondern vor allem auch praktisch hellglänzende Silberbesteckteile.

Beispiele

45

In den Beispielen bedeuten:

Sokalan® CP 5:	Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymerisat der BASF
Plurafac® LF 403:	Fettalkoholalkoxylat der BASF
TAED:	Tetraacetylhexylendiamin
PAG:	Pentaacetylglukose
DADHT:	1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin
ISA:	Isatosäureanhydrid
H-48:	Mg-Monoperoxyphthalat
DPDDA:	Diperoxydodecandisäure
Caroat:	2 KHSO ₃ · KHSO ₄ · K ₂ SO ₄ (z. B. der Firma Degussa)

Beispiel 1

50

Drei Silberlöffel (Typ WMF, Hotelbesteck, Form Berlin) wurden mit einem Silberreiniger gereinigt, mit Benzin entfettet und getrocknet. Die Löffel wurden dann in den Besteckkorb einer HGSM Typ Bosch 5712 gegeben. Das Reinigungsprogramm (65°C, 3—4°dH) wurde nun gestartet und nach dem Vorspülgang 10 g Senf sowie 30 g phosphathaltiger Reiniger mit einem der in Tabelle 1 bzw. 2 aufgeführten Additive direkt in die Maschine dosiert. Nach Beendigung des Spül- und Trocknungsvorganges wird die HGSM für 10 Min. geöffnet, die Maschine wieder geschlossen und erneut in der gleichen Weise gespült. Nach diesem zweiten Spülgang werden die Löffel entnommen und ausgewertet. Dazu werden die Anlauffarben im Bereich von 0 bis 10 bewertet (0 = kein Anlaufen, 6 = gold-braune Verfärbung, 10 = violette Verfärbung).

55

60

65

Reinigerzusammensetzung

28% Pentanatriumtriphosphat
 38% Na-metasilikat, wasserfrei
 5 14% $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$
 7% Natrium-perboratmonohydrat
 5% Natriumcarbonat, wasserfrei
 6% Wasser
 2% Additiv
 10 pH-Wert (1% in dest. H_2O): 12,6

Tabelle 1

	Additiv	Bewertung
15	ohne	5,7
	TAED	2,5
	PAG	2,0
	DADHT	2,1
20	ISA	2,2
	Caroat	2,3
	H-48	2,0
	DPDDA	3,2

Beispiel 2

Die Durchführung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben; beim Reiniger handelt es sich in diesem Beispiel um eine phosphatfreie Rezeptur. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

Reinigerzusammensetzung

49% Natrium-metasilikat
 15% $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$
 15% Natriumcarbonat, wasserfrei
 35 8% Sokolan® CP 5
 7% Natrium-perboratmonohydrat
 1% Plurafac® LF 403
 3% Wasser
 2% Additiv
 40 pH-Wert (1% in dest. H_2O): 12,5

Tabelle 2

	Additiv	Bewertung
45	ohne	7,5
	TAED	1,7
	PAG	1,3
	DADHT	2,0
50	ISA	1,5
	Caroat	0,5
	H-48	2,0
	DPDDA	3,5

Vergleichsbeispiele

55 In den nachfolgenden Beispielen wird gezeigt, daß bei der Verwendung von Reinigungsmitteln nach dem Stand der Technik gemäß der deutschen Auslegeschrift 12 79 877 und der europäischen Patentschrift 1 45 090, wobei Mangan(II)-Salze als Aktivatoren für Perverbindungen eingesetzt wurden, kein Silberschutz erfolgt.
 60 Geprüft und bewertet wurde nach dem unter Beispiel 1 beschriebenen System. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Der Zusatz von Mn(II)-Salzen führte danach nicht zur Verminderung des Anlaufens von Silberbesteck.

Reinigerzusammensetzung:

65 28% Pentanatrium-triphosphat
 38% Na-metasilikat, wasserfrei
 14% $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$

7% Na-perboratmonohydrat
 5% Natriumcarbonat, wasserfrei
 0,036—1,80% Mn(II)-Salz
 ad 100% Wasser

5

Tabelle 3

Mn(II)-Salz	Bewertung	
ohne	6,4	10
0,036% MnCl ₂ · 4 H ₂ O (0,01% Mn ²⁺)	7,0	
0,040% MnSO ₄ · 1 H ₂ O (0,01% Mn ²⁺)	6,6	
1,80% MnCl ₂ · 4 H ₂ O (0,5% Mn ²⁺)	7,6	
1,54% MnSO ₄ · 1 H ₂ O (0,5% Mn ²⁺)	7,0	15

Patentansprüche

1. Verwendung von stark alkalischen Mitteln mit einem Gehalt an Persäure oder von mit organischen Bleichaktivatoren versetzten Peroxyverbindungen zur Verhinderung des Anlaufens von Silberbestecken in Geschirrspülmaschinen. 20
2. Verwendung von mit acylgruppenhaltigen organischen Bleichaktivatoren versetzten Mitteln nach Anspruch 1.
3. Verwendung von Mitteln nach Anspruch 1 und 2 mit einem weiteren Gehalt an schwach schäumenden nichtionischen Tensiden. 25
4. Verwendung von Mitteln nach Anspruch 1 bis 3 mit einem pH-Wert > 11.
5. Verwendung von Mitteln nach Anspruch 1 bis 4 mit einem Gehalt an etwa 3 bis 10 Gew.-% an Peroxyverbindung, bezogen auf das gesamte Mittel.
6. Verwendung von Mitteln nach Anspruch 1 bis 5 mit einem Gehalt an etwa 0,5 bis 5 Gew.-% an organischen Bleichaktivatoren, bezogen auf das gesamte Mittel. 30

35

40

45

50

55

60

65